PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-026501

(43)Date of publication of application: 28.01.1997

(51)Int.CI.

G02B 1/11

(21)Application number: 07-174880

(71)Applicant: KONICA CORP

(22)Date of filing:

11.07.1995 (72)Inventor

(72)Inventor: TOKUHIRO SETSUO

OTA TATSUO

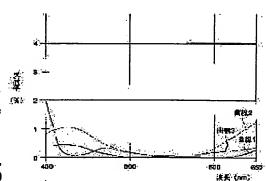
NAKANO TOMOHITO

(54) SYNTHETIC RESIN OPTICAL PARTS HAVING ANTIREFLECTION FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide optical parts formed by using synthetic resin base bodies having antireflection films which eliminate the drawbacks of the conventional technique, lower surface reflectivity, are excellent in thermal environmental resistance and feature high productivity.

SOLUTION: The following antireflection films are formed on the base bodies consisting of the synthetic resin when a basic wavelength is defined as $\lambda 0$: The first layer counted from the number of layers on the surface of the base bodies consists of a silicon oxide film and the last layer consists of a magnesium fluoride film. The respectively layers satisfy the conditions: The first layer, $0.40\lambda 0 \le n1d1 \le 0.60\lambda 0$, $1.45 \le n1 \le 1.47$, the final layer, $0.24\lambda 0 \le nede \le 0.26\lambda 0$, $1.37 \le ne \le 1.39$, where $\lambda 0$: a reference wavelength, n1d1: the optical film thickness of the first layer, nede: the optical film thickness of the last layer, n1: the refractive index of the last layer, ne: the refractive index of the last layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-26501

(43)公開日 平成9年(1997)1月28日

Α

(51) Int.Cl.6 G02B 1/11 識別記号 庁内整理番号

FΙ G 0 2 B 1/10 技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平7-174880

(22)出願日

平成7年(1995)7月11日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 徳弘 節夫

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式

会社内

(72)発明者 太田 達男

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式

(72) 発明者 中野 智史

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式

会社内

(54) 【発明の名称】 反射防止膜を有する合成樹脂光学部品

(57)【要約】

【目的】 従来技術の欠点を排し、表面反射率を低く し、且つ耐熱環境性に優れ、しかも生産性の高い反射防 止膜を有する合成樹脂基体を用いた光学部品を提供す る。

【構成】 基準波長を入0とする時、合成樹脂からなる 基体の上に基体表面から層数を数えて、第1層が酸化シ リコン膜からなり、最終層がフッ化マグネシウム膜から なる、各々の層が次の条件を満たす反射防止膜を設け る。

条件 第1層 0.40λ0≦n1d1≦0.60λ0 1. 45 ≦n₁ ≦1. 47

最終層 0.24 \ 0 ≤ ne de ≤ 0.26 \ 0

1. 37 ≦n_e ≦1. 39

但し、λ0 : 基準波長

n 1 d j : 第 1

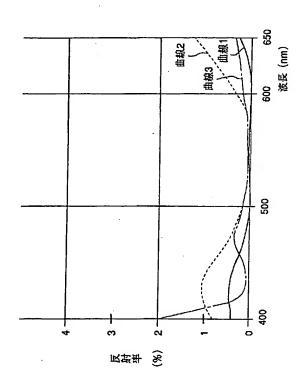
層の光学的膜厚

nede: 最終層の光学的膜厚

n1 :第1層の屈

折率

ne : 最終層の屈折率



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基準波長を入りとする時、合成樹脂からなる基体の上に基体表面から層数を数えて、第1層が酸化シリコン膜からなり、最終層がフッ化マグネシウム膜からなる、各々の層が次の条件を満たす反射防止膜を有することを特徴とする反射防止膜を有する合成樹脂光学

但し、入0 : 基準波長

nede: 最終層の光学的膜厚

ne : 最終層の屈折率

【請求項2】 前記反射防止膜の構成層数を5層とし、各々の層が次の条件を満たすことを特徴とする請求項1 記載の反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

条件 第1層 $0.40\lambda_0 \le n_1 d_1 \le 0.60\lambda_0$

1. 45 $\leq n_1 \leq 1$. 47

第2層 $0.10\lambda_0 \le n_1 d_2 \le 0.14\lambda_0$

1. 90 $\leq n_2 \leq 2.20$

第3層 $0.03\lambda_0 \leq n_1 d_1 \leq 0.06\lambda_0$

1. 45 $\leq n_1 \leq 1.47$

第4層 0.24 $\lambda_0 \le n_4 d_4 \le 0.26 \lambda_0$

1. 90 $\leq n_1 \leq 2.20$

第5層 $0.24\lambda_0 \leq n_s d_s \leq 0.26\lambda_0$

1. 37 $\leq n_5 \leq 1$. 39

但し、n2d2:第2層の光学的膜厚

n4d4: 第4層の光学的膜厚

n2 :第2層の屈折率

n4 :第4層の屈折率

【請求項3】 前記反射防止膜の基準波長入0を500 ~600nmとしたことを特徴とする請求項2記載の反 射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

【請求項4】 前記反射防止膜の基準波長入0を500 ~550nmとしたことを特徴とする請求項2記載の反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

【請求項5】 前記反射防止膜各層の膜厚di(i=1~5)を、次の条件を満たすことを特徴とする請求項2記載の反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

条件 第1層 155nm≤d₁≤210nm

第2層 26nm≤d₂≤ 35nm

第3層 11nm≤d₂≤ 21nm

第4層 61nm≤d₄≤ 67nm

第5層 88nm≤d₅≤ 98nm

【請求項6】 前記第2、第4層の高屈折率材料が、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化プラセオジウムの少なくとも1種類又は、これらの混合物より成ることを特徴とする請求項2記載の反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

【請求項7】 前記高屈折率材料が、酸化タンタルと酸化チタンの混合物を主成分としたことを特徴とする請求項6記載の反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

【請求項8】 反射防止膜を合成樹脂基体表面に形成す

部品。

条件 第1層 $0.40\lambda_0 \leq n_1 d_1 \leq 0.60\lambda_0$

1. 45 $\leq n_1 \leq 1$. 47

最終層 0.24λ₀≤n,d,≤0.26λ₀

1. 37 $\leq n$, ≤ 1 . 39

n1d1:第1層の光学的膜厚

n1 :第1層の屈折率

n3d3:第3層の光学的膜厚

n 5 d 5:第 5 層の光学的膜厚

n3 :第3層の屈折率

n5 :第5層の屈折率

る時、基体の温度を合成樹脂基体の熱変形温度の50% から95%の領域の温度に加温しながら形成されること を特徴とする反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

【請求項9】 反射防止膜を合成樹脂基体表面に形成する時、基体の温度を合成樹脂基体の熱変形温度の80%から90%の領域の温度に加温しながら形成されることを特徴とする請求項8記載の反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、光学系を構成する合成 樹脂基体からなるレンズ等光学部品の改良に係わり、特 に光の表面反射率を低くし、且つ耐環境性を向上させる ための反射防止膜を有する光学部品の改良に関する。

[0002]

【従来の技術】レンズ等光学部品の表面での光の反射を防止する方法としては、真空蒸着法により誘電体皮膜を形成することがよく行われている。一般的に合成樹脂製光学部品用の反射防止膜は、特開昭59-204801号公報に示すように、基体側の第1層と空気側の第3層にSiO2、中間の第2層に高屈折率材質の薄膜をもつものが知られ、更に特開昭58-60701号公報に示すように基体側の第1層にSiOxの酸素含有量の高い

薄膜を用い、第2層、第3層をそれぞれ酸素含有量を更に変化させてSiOγ、SiOZ層とした3層構成のものが知られている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】前述のような合成樹脂 基体からなる光学部品の基体上に、3層の誘電体薄膜を 積層する3層コートの場合には、次の点が特に問題にな る。

【0004】基体表面から数えて第1層に、保護膜として酸化シリコンをコートしてあるが、酸化シリコンの膨張係数は基体の合成樹脂の膨張係数に較べてかなり小さく、又膜厚が80~150mμと薄いので薄膜蒸着後の温度変化により両者に起こる歪みの大きさの差により薄膜層にクラックが起こったり、基体の変化による光学性能の劣化が起こったりしていた。

【0005】又、従来の3層コートでは、一般のアクリルやポリカーボネート等の基体に対して、広い光波長領域例えば400nm~650nmの領域で表面反射を0.7%以下に低くすることは出来ず、多数の合成樹脂製レンズを用いたカメラ等の光学系では、反射光量が多くなり結像光量低下や又レンズ表面の反射光によるゴー

但し、λ0 : 基準波長

nede: 最終層の光学的膜厚

ne : 最終層の屈折率

(2) 前記反射防止膜の構成層数を5層とし、各々の層 が次の条件を満たすことを特徴とする前記(1)記載の 反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

[0010]

条件 第1層 0

0. $40\lambda_0 \le n_1 d_1 \le 0$. $60\lambda_0$

1. 45 $\leq n_1 \leq 1$. 47

第2層 $0.10\lambda_0 \le n_2 d_2 \le 0.14\lambda_0$

 $1.90 \le n_2 \le 2.20$

第3層 0.03λ₀≤n₃d₃≤0.06λ₀

1. 45 $\leq n_1 \leq 1.47$

第4層 0.24λ₀≤n₄d₄≤0.26λ₀

1. 90 $\leq n_4 \leq 2.20$

1. 37 $\leq n_5 \leq 1.39$

第5層 $0.24\lambda_0 \leq n_s d_s \leq 0.26\lambda_0$

但し、n2d2:第2層の光学的膜厚

n4d4:第4層の光学的膜厚

n2 :第2層の屈折率

n4 :第4層の屈折率

(3) 前記反射防止膜の基準波長 λ 0を500~600 nmとしたことを特徴とする前記(2) 記載の反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

【0011】(4)前記反射防止膜の基準波長 λ_0 を500~550nmとしたことを特徴とする前記(2)記載の反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

【0012】 (5) 前記反射防止膜各層の膜厚 d i (i

スト像発生等の問題があった。

【0006】本発明は、前記課題を解決するためになされたものである。即ち、このような従来技術の欠点を排し、表面反射率を低くし、且つ耐熱環境性に優れ、しかも生産性の高い反射防止膜を有する合成樹脂基体を用いた光学部品を提供することを目的としたものである。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記構成を採ることによって達成される。

【0008】(1)基準波長を λ_0 とする時、合成樹脂からなる基体の上に基体表面から層数を数えて、第1層が酸化シリコン膜からなり、最終層がフッ化マグネシウム膜からなる、各々の層が次の条件を満たす反射防止膜を有することを特徴とする反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

[0009]

条件 第1層 $0.40\lambda_0 \le n_1 d_1 \le 0.60\lambda_0$

1. 45 $\leq n_1 \leq 1$. 47

最終層 0.24 \(\lambda_0 \leq n_e d_e \leq 0.26 \(\lambda_0\)

1. 37 $\leq n$. ≤ 1 . 39

n1d1: 第1層の光学的膜厚

n1 :第1層の屈折率

n3d3:第3層の光学的膜厚 n5d5:第5層の光学的膜厚

n3 :第3層の屈折率

n5 :第5層の屈折率

= 1~5) を、次の条件を満たすことを特徴とする前記 (2) 記載の反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

[0013]

条件 第1局 $155 nm \le d_1 \le 210 nm$ 第2層 $26nm \le d_2 \le 35nm$ 第3層 $11nm \le d_2 \le 21nm$ 第4層 $61nm \le d_4 \le 67nm$ 第5層 $88nm \le d_5 \le 98nm$

(6) 前記第2、第4層の高屈折率材料が、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化プラセオジウムの少なくとも1種類又は、これらの混合物より成ることを特徴とする前記(2) 記載の反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

【0014】(7)前記高屈折率材料が、酸化タンタルと酸化チタンの混合物を主成分としたことを特徴とする前記(6)記載の反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。但し、酸化タンタルと酸化チタンの混合重量比は10:1から10:5が好ましい。

【0015】(8) 反射防止膜を合成樹脂基体表面に形成する時、基体の温度を合成樹脂基体の熱変形温度の50%から95%の領域の温度に加温しながら形成されることを特徴とする反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

【0016】(9)反射防止膜を合成樹脂基体表面に形成する時、基体の温度を合成樹脂基体の熱変形温度の80%から90%の領域の温度に加温しながら形成されることを特徴とする前記(8)記載の反射防止膜を有する合成樹脂光学部品。

[0017]

【作用】次に本発明の特許請求の範囲に記載されている 各請求項について、その作用を説明する。

【0018】(1)各請求項において、合成樹脂光学部 品の合成樹脂の基体は次の樹脂を使用している。即ち、 ポリカーボネート樹脂、ノボルネン系樹脂(例:日本合 成ゴム製アートン樹脂)、環状オレフィンコポリマー系 樹脂、オレフィン系樹脂(例:日本ゼオン製ゼオネック ス樹脂)、アクリル系樹脂である。さらに光透過率、樹脂変形温度が上記樹脂と類似するものも同様に使用可能 である。

【 O O 1 9】 (2) 反射防止膜の層構成は次の通りである。

【0020】請求項1による図1において、第1層は酸化シリコン膜より成り、その光学的膜厚n1d1、及び屈折率n1は次の通りである。

[0021] 0. $40\lambda_0 \le n_1 d_1 \le 0$. $60\lambda_0$ 1.45 $\le n_1 \le 1$. 47

最終層はフッ化マグネシウム膜より成り、その光学的膜厚nede、及び屈折率neは次の通りである。

[0022] 0. 24λ0≦nede≦0. 26λ0

1. 37 $\leq n_e \leq 1$. 39

第1層に通常 $n_1d_1=0$. $2\sim0$. $3\lambda_0$ より厚目の酸化シリコン膜を設けることで、反射防止膜の耐熱性及び基体への密着性が向上した。又最終層を、低屈折率材料 $n_e=1$. $37\sim1$. 39のフッ化マグネシウムを設けることで大巾な反射防止効果が得られた。更に各層を蒸着する時、基体を一定温度に加熱維持しておく事で、反射防止コートの耐環境性、特に耐熱性の向上が可能となった。

【0023】請求項2による図2に示す5層構成において、基体表面から数えて各層の材料、光学的膜厚、屈折率を次のようにする。

[0024]

【表 1】

層No.	材料	光学的膜厚	屈折率
第1層	酸化シリコン	0.40 λ o ≦n₁d₁≦0.60 λ o	1.45≦n₁≦1.47
第2層	高屈折率:例えば酸化タンクル、酸化チタン、 酸化ジルエウム、酸化セリウム、酸化プラセネジウムの 少なくとも1種類、又はこれらの混合物とする。	0.10 λ ο ≦n₂d₂≤0.14 λ ο	1.90≨n₂≦2.20
第3層	酸化シリコン	0.03 λ o ≦n₃d₃≤0.06 λ o	1.45≦n₃≦1.47
第4層	高屈折率材料:第2層の例に記した材料より選ぶ。	0.24 λ o ≤n ₄ d ₄ ≤0.26 λ o	1.90≦n₄≦2.20
第5層	フッ化マグネシウム	0.24 λ o ≤n ₅ d ₅ ≤0.26 λ o	1.37≦n₅≦1.39

n_id_i(i=1~5) i番目の層の光学的膜厚

d_i(i=1~5) i番目の層の膜厚

n_i(i=1~5) i番目の層の屈折率

【0025】その結果、図2において、次の効果が認められた。

【0026】 1. 第1層に酸化シリコンを用い、光学的 膜厚 n_1 d₁を0. $40\lambda_0$ ~ 0. $60\lambda_0$ と通常の膜厚より大きくした。 (通常は0. $20\lambda_0$ ~ 0. $30\lambda_0$) 第1層の膜厚を、上述の如く大きくする事で、コート膜

の耐熱性が向上し、90℃の高温環境においてもコートクラックの発生は減少傾向を示した。又テープ剥離テストによるコートの付着力評価においても、付着力が増加傾向を示した。

【0027】2.5層構成の各々の層の膜厚を、特許請求範囲の膜厚より減少又は増加させても波長入0の反射

率は増加傾向を示す。例えば、 $\lambda_0=5\,1\,0\,n\,m$ としたときの反射率グラフを図3に示す。光学的膜厚を請求範囲より小さくすると、図3の曲線2の傾向を示し、600~650 $n\,m$ 及び400~500 $n\,m$ の領域で反射率が増加し、又光学的膜厚を請求範囲より大きくすると、曲線3の傾向を示し、400~420 $n\,m$ で反射率が増加してしまう。

【0028】請求範囲内の光学的膜厚を取ることにより、400~650nmの波長領域で反射率が0.7%以下となり、又視感度の高い550nm付近の反射率が0.1%以下と極めて低い良好な状態となる。

【0029】3.各層を蒸着にて形成する時、基体を加熱し、基体を構成する合成樹脂の熱変形温度の50~95%の温度に維持しながら層形成をすると、反射防止コートの耐熱性は、加熱しない場合に比較して大巾に向上する。

【0030】特に、熱変形温度の80~90%と高い温度で基体を加熱することでその効果は大きく、ポリカーボネート樹脂(熱変形温度120℃)を用いたレンズの反射防止膜は、90℃~108℃に加熱しながら蒸着することで、85℃環境でもコートクラックが発生せず、すぐれた耐熱性を示した。

【0031】基体温度を、108℃より高くしながら蒸着すると、熱変形によって、レンズの面形状が変化し、 一般に光学部品として使用不可能になってしまう。

[0032]

【実施例】

実施例1

基体としては、ポリカーボネート樹脂を用いた射出成形 レンズであって、蒸着を下記の蒸着条件により反射防止 膜を形成した。

[0033]

蒸着条件

·基体加熱 : 100℃

・蒸着時の酸素導入ガス圧: 1. 4×10-4Torr

(第1~第5層蒸着時に導入)

・蒸着速度:酸化シリコン・・10Å/sec

:高屈折率材料 ・・5Å/sec

(酸化タンタル)

: フッ化マグネシウム・・5 A / sec

·各層の光学的膜厚(\(\lambda_0 = 5 1 0 n m\)

第1層 n1d1=0.50λ0 (n1=1.46, d1≒175nm)

第2層 n2d2=0. 12λ0 (n1=2. 00, d2≒ 31nm)

第3層 n3d3=0. 04λ0 (n3=1. 46, d3= 14nm)

第4層 $n_4d_4=0$. $25\lambda_0$ ($n_4=2$. 00, $d_4=64$ nm)

第5層 n5d5=0. 25λ0 (n5=1. 38, d5= 92nm)

但し、各層の屈折率は、屈折率が既知の基体材料の上に一定膜厚の単層膜を形成し、反射率を測定することで計算によって求められた。積層時の膜厚制御は、通常の膜厚制御装置(例:日電アネルバ製IC-6000制御機)を用いて行われる。所望の膜厚d;は、目標とする光学膜厚を計算で求めた屈折率で割り得られた。

【0034】得られた反射防止膜の特性は、図3の曲線1に示される。可視領域(400~650nm)の光に対して反射率0.7%以下が得られた。特に視感度の高い510~590nm波長で反射率0.1%以下が得られている。

【0035】カメラやビデオカメラのプラスチックレンズに用いることで、結像光量の低下防止と、レンズ表面の反射光によって生ずるゴースト像の悪影響が防止可能となった。又膜付きは、通常のテープ剥離テストで評価した所、全く剥離が見られず、良好な結果を示した。又耐環境性テストの為、85℃環境(24時間放置し、その後コートクラックの有り無しを評価)での耐熱テストを実施したが、コートクラック等は全く見られず良好であった。又基体として、ノボルネン系樹脂、オレフィン

系樹脂、環状オレフィンコポリマー樹脂を用いた時も同じコートが良好に得られた。

【0036】実施例2

実施例1において、高屈折率材料を酸化チタン及び酸化セリウムを用いて、他は実施例1と同様な方法で反射防止コートをポリカーボネート基体上に形成した。

【0037】反射防止特性は図4の曲線4及び図5の曲線5に示されている。

【0038】図4の曲線4は酸化チタンを使用した場合、図5の曲線5は酸化セリウムを使用した場合である。

【0039】光学特性は、実施例1と同様に良好な特性を示した。又膜付き、耐環境性(耐熱性)は、蒸着時の基体温度を100℃に加熱維持したことで実施例1と同様に十分実用に耐える特性を示した。

【0040】 実施例3

実施例1において、高屈折率材料を酸化タンタルと酸化チタンの混合材料(重量比5:1)を用いて、他は実施例1と同様な方法で反射防止コートをポリカーボネート基体上に形成した。

【0041】反射防止特性は、図3の曲線1とほぼ同様に、可視領域400~650nmの光に対して反射率0.7%以下が得られ、特に視感度の高い510~590nmの波長領域で反射率0.1%以下が得られた。さらに耐環境性テストの為85℃環境及びさらに90℃環境で実施例1と同様な耐熱テストを実施したが、コートクラック等は見られず実用上良好な性能を示した。

【0042】比較例1

実施例1において、蒸着時の基体温度をポリカーボネートの熱変形温度(120 $^{\circ}$)の50%未満(60 $^{\circ}$)、例えば何等積極的に基体を加熱しないで蒸着した時、光学特性は実施例1と同様な性能を示したが、耐熱性は大巾な低下を示し、85 $^{\circ}$ 放置でコート面に大量のクラックが発生し、実用上問題となった。

【0043】又一方基体を、熱変形温度の95%を越える温度、例えば115~120℃に加熱維持して蒸着した時、レンズの面形状精度の劣化が著しく発生してしまい、実用上不十分であった。

[0044]

【発明の効果】本発明により、可視領域(400~65

Onm)の光に対して反射率 O.7%以下の合成樹脂光学部品が得られ、特に視感度の高い 510~590nm 波長で反射率 O.1%以下の合成樹脂光学部品が得られ、結像光量の低下防止と、レンズ表面の反射光によって生ずるゴースト像の悪影響が防止出来たカメラやビデオカメラのプラスチックレンズを得ることが出来る。又膜付きの剥離も見られず、85℃の耐熱テストでもコートクラック等が全く見られず良い結果が得られる反射防止膜を有する合成樹脂光学部品が提供されることとなった。

【図面の簡単な説明】

【図1】反射防止膜の断面図。

【図2】反射防止膜5層の断面図。

【図3】反射防止膜5層の各層厚を変化した時の反射率 を示す図。

【図4】反射防止膜5層の高屈折率材料を酸化チタンと した時の反射率を示す図。

【図5】反射防止膜5層の高屈折率材料を酸化セリウム とした時の反射率を示す図。

